

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48529

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/03	P N Q			
	P N G			
5/28	P R A			
5/29	P R A			
133/14	P G G			

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-210863	(71) 出願人	000193405
(22) 出願日	平成5年(1993)8月2日		水谷ペイント株式会社
			大阪府大阪市淀川区西三国4丁目3番90号
		(72) 発明者	水谷 勉
			神戸市灘区篠原中町5-8-35-202
		(72) 発明者	田辺 哲之祐
			大阪府茨木市白川3-2-2-203
		(74) 代理人	弁理士 鍛田 充生 (外1名)

(54) 【発明の名称】 粉体塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 1回の塗装により、濃淡を有し、立体感およびソフト感に富む多彩模様の塗膜を形成する。

【構成】 粉体塗料組成物は、水酸基価5~100 KOHmg/g、酸価5~100 KOHmg/gのポリエステル (A)、エポキシ当量128~1000のアクリル樹脂 (B)、ブロックイソシアネート (C) および長鎖脂肪酸ジカルボン酸などの多塩基酸又はその誘導体 (D) を含んでいる。(A) 成分に対する (B) 成分の割合は、グリシジル基/COOH基=0.5~4.0 (当量比)、(A) 成分に対する (C) 成分の割合は、NCO基/OH基=0.5~2.0 (当量比) である。(D) 成分の含有量は、(A) 及び (B) 成分の総量100重量部に対して0.5~7重量部である。前記組成物は、顔料を含んでもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシル基およびカルボキシル基を有するポリエステル(A)、グリシジル基を有するアクリル樹脂(B)、ブロックイソシアネート(C)、および多塩基酸、多塩基酸無水物、多塩基酸アミドおよび多塩基酸のヒドラジドから選択された少なくとも一種の多塩基酸又はその誘導体(D)を含む粉体塗料組成物。

【請求項2】 ポリエステル(A)が、水酸基価5~100KOHmg/gおよび酸価5~100KOHmg/gを有する請求項1記載の粉体塗料組成物。

【請求項3】 アクリル樹脂(B)のエポキシ当量が128~1000である請求項1記載の粉体塗料組成物。

【請求項4】 ポリエステル(A)に対するアクリル樹脂(B)の割合が、グリシジル基/カルボキシル基=0.5~4.0(当量比)、ポリエステル(A)に対するブロックイソシアネート(C)の割合が、イソシアネート基/ヒドロキシル基=0.5~2.0(当量比)である請求項1記載の粉体塗料組成物。

【請求項5】 ポリエステル(A)およびアクリル樹脂(B)の総量100重量部に対して多塩基酸又はその誘導体(D)0.5~7重量部を含有する請求項1記載の粉体塗料組成物。

【請求項6】 多塩基酸又はその誘導体が、炭素数4~24の脂肪族飽和ジカルボン酸、炭素数8~12の脂環族ジカルボン酸、炭素数8~12の芳香族ジカルボン酸から選択された少なくとも一種のジカルボン酸又はその酸無水物若しくはそのヒドラジドである請求項1記載の粉体塗料組成物。

【請求項7】 多塩基酸又はその誘導体が、炭素数5~20の脂肪族飽和ジカルボン酸又はその酸無水物若しくはそのヒドラジドである請求項1記載の粉体塗料組成物。

【請求項8】 顔料を含む請求項1記載の粉体塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特殊模様を形成する上で有用な粉体塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、多彩な模様などを有する特異な塗膜を形成する塗料が提案されている。前記多彩模様を有する塗膜は、色彩の異なる溶剤型塗料を、複数回に亘り重ね塗りすることにより形成できる。しかし、複数回に亘り塗布する必要があるため、工程が煩雑化するだけでなく、安定して色彩模様を形成するのが困難である。

【0003】 多彩模様を形成する塗料として、米国特許第2591901号明細書には、O/W型(水中油型)の塗料が提案されている。この塗料は、1回塗りにより多彩模様を形成できるという特色があるものの、粉体塗料への適用は困難である。

【0004】 特公昭60-168771号公報には、アクリル系粉体塗料とポリエステル系粉体塗料とを乾式混合した粉体塗料組成物が、特殊模様を形成する上で有用であることが維持されている。しかし、この塗料組成物では、種類の異なる粉体塗料を混合する必要があるため、工程数が増加し、製造コストも高くなる。また、塗膜のハジキ、ヘコミが生じ易く、模様も不均一となる。

【0005】 特開平5-70714号公報には、酸基含有アクリル樹脂と、芳香族ビニルモノマーを40~90重量%を用いたグリシジル基含有ビニル共重合体とを含む粉体塗料用樹脂組成物が提案されている。この樹脂組成物を用いた塗料は、艶消し塗膜を得る上で有用であるものの、多彩模様を形成できない。なお、この先行文献には、塗膜性能を改良するため、アジピン酸、ドデカン二酸などの酸類、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物、エポキシ樹脂や低分子エポキシ化合物、ブロックイソシアネートなどを添加してもよいことが記載されている。しかし、カルボキシル基及びヒドロキシル基を有するポリエステルと、グリシジル基含有アクリル樹脂、ブロックイソシアネートおよび多塩基酸との組合せについては開示されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、1回の塗布により、多彩な特殊模様を有する塗膜を形成できる粉体塗料組成物を提供することにある。

【0007】 本発明の他の目的は、一種類の塗料により、濃淡および立体感を有し、ソフトな感触を与える前記塗膜を形成できる粉体塗料組成物を提供することにある。

【0008】 本発明のさらに他の目的は、前記の如き特性に加えて、耐衝撃性、塗膜強度などの機械的特性に優れた塗膜を形成できる粉体塗料組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の酸価及び水酸基価を有するポリエステルと、グリシジル基含有アクリル樹脂、ブロックイソシアネートおよび多塩基酸とを組合せると、1回の塗装により多彩模様を有する塗膜を形成できることを見だし、本発明を完成した。

【0010】 すなわち、本発明の粉体塗料組成物は、ヒドロキシル基およびカルボキシル基を有するポリエステル(A)、グリシジル基を有するアクリル樹脂(B)、ブロックイソシアネート(C)および多塩基酸(D)を含んでいる。

【0011】 なお、本明細書において、「多彩模様」とは、単一の粉体塗料により形成された塗膜が、濃淡を有するとともに、凹凸感が少なくソフトな感触を与える模様を意味する。このような塗膜は、通常、光沢が低い凹部と、光沢を有し、かつ微小な細状の凸部とで構成され

た模様を有し、前記凹部の濃度が低く、前記細状凸部の濃度が高い。

【0012】前記ポリエステル(A)は、ポリエステルを形成可能な多価カルボン酸又はその酸無水物若しくは低級アルコールエステルと多価アルコールとを縮合させることにより得られる。また、縮合反応には、オキシカルボン酸を用いてもよい。

【0013】多価カルボン酸成分としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、メチルテレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族カルボン酸およびそれらの酸無水物；修酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸などの飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸などが挙げられる。オキシカルボン酸には、例えば、 $\beta$ -オキシプロピオン酸、 $\beta$ -オキシ酪酸などが含まれる。

【0014】多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチルプロパンジオール、トリメチロールブタン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリットなどの脂肪族多価アルコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール；シクロヘキサジオール、水添ビスフェノールAなどの脂環族多価アルコール；2, 2-ビス(4-ヒドロキシエチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシプロピルフェニル)プロパンなどのビスフェノールAとアルキレンオキサイドとの付加物などが挙げられる。

【0015】前記ポリエステル(A)はヒドロキシル基とカルボキシル基とを有している。ポリエステル(A)の水酸基価は、5~100KOHmg/g、好ましくは10~60KOHmg/g、さらに好ましくは15~40KOHmg/g程度であり、ポリエステル(A)の酸価は、5~100KOHmg/g、好ましくは5~50KOHmg/g、さらに好ましくは7~30KOHmg/g程度である。酸価や水酸基価が5未満では塗膜強度が低下し、100を越えると塗膜が過度に硬化し、可撓性、衝撃性などの塗膜性能が低下する。

【0016】ポリエステル(A)の水酸基価および酸価は、慣用の方法、例えば、前記ポリエステル成分の種類と割合とを調整することにより制御できる。ポリエステルの分子量は、例えば、1000~50000、好ましくは2000~20000程度である。

【0017】前記アクリル樹脂(B)は、グリシジル基を有するモノマーの単独重合、グリシジル基を有するモノマーと、共重合可能なモノマーとの共重合により得ることができる。グリシジル基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタ

クリレートなどのグリシジル(メタ)アクリレート類；アリルグリシジルエーテルなどが例示される。好ましいモノマーには、グリシジル(メタ)アクリレートが含まれる。

【0018】共重合可能なモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリレート、芳香族ビニルモノマー、その他のモノマーが挙げられる。

【0019】前記(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 $t$ -ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレートなどが例示される。

【0020】芳香族ビニルモノマーには、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどが含まれる。好ましい芳香族ビニルモノマーには、スチレンが含まれる。

【0021】その他のモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物；(メタ)アクリルアミドなどのアミド基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物；酢酸ビニルなどのビニルエステル；ジエチルマレート、ジブチルマレートなどのフマル酸エステルやこれらに対応するマレイン酸エステルなどが例示される。

【0022】なお、必要に応じて、エチレン、プロピレンなどのオレフィン；(メタ)アクリロニトリル；塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル；ビニルケトン；ビニルエーテル；アクリル酸、メタクリル酸などの $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸を共重合させてもよい。

【0023】アクリル樹脂(B)は、通常、グリシジル基を有するモノマーと、(メタ)アクリレート(例えば、炭素数1~12程度のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート)と、芳香族ビニルモノマーとを共重合させる場合が多い。

【0024】グリシジル基を有するモノマーの使用量は、通常、モノマー全体の10~100重量%、好ましくは20~60重量%程度である。また、共重合可能なモノマーを併用する場合、その使用量は、例えば、モノマー全体の10~80重量%、好ましくは30~70重量%程度である。また、アクリル樹脂(B)のガラス転移温度は、通常、20~100℃、好ましくは30~75℃程度である場合が多い。

【0025】アクリル樹脂(B)の数平均分子量は、例えば、1000~5000、好ましくは1200~2000程度である。

【0026】アクリル樹脂(B)のエポキシ当量は、128~1000、好ましくは200~700、さらに好ましくは300~600程度である。エポキシ当量が128未満では、塗膜の耐衝撃性、可撓性などの機械的強度が低下し、1000を越えると、多彩模様を有する塗膜を形成することが困難である。

【0027】ポリエステル(A)に対するアクリル樹脂(B)の割合は、グリシジル基/カルボキシル基=0.5~4.0(当量比)、好ましくは0.6~3.7(当量比)、さらに好ましくは0.7~3.5(当量比)程度である。アクリル樹脂(B)の割合が前記範囲を外れると、完全艶消し又は高光沢の塗膜となり、多彩模様を有する塗膜が形成されない場合が多く、塗膜の機械的強度が低下し易い。

【0028】なお、ポリエステル樹脂(A)とアクリル樹脂(B)との重量割合は、例えば、(A)/(B)=50~95/50~5(重量部)、好ましくは60~90/40~10(重量部)程度である場合が多い。

【0029】ブロックイソシアネート(C)としては、ポリイソシアネート類がブロック剤によりマスクされた極々の化合物が使用できる。

【0030】ポリイソシアネートとしては、例えば、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-1,4-ジイソシアネート、リンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートなどの脂環族ポリイソシアネート；p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；m-キシリレンジイソシアネートなどのキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香脂環族ポリイソシアネートなどが例示される。なお、ポリイソシアネートは、前記ポリイソシアネート類とトリメチロールプロパンなどの多価アルコール類とのアダクト体であってもよく、二量体や三量体などであってもよい。好ましいポリイソシアネートには、例えば、ジイソシアネートなどが含まれる。

【0031】ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2-ブトキシエタノールなどのアルコール類；フェノール、クレゾールなどのフェノール類；

カプロラクタム、ブチロラクタムなどのラクタム類；シクロヘキサンオキシム、メチルエチルケトンオキシムなどのオキシム類などが挙げられる。

【0032】これらのブロックイソシアネート(C)は、単独又は二種以上の混合物として使用できる。

【0033】好ましいブロックイソシアネート(C)におけるイソシアネート基の含量は、約10~15重量%である。このようなブロックイソシアネートをを用いると、多彩模様を有する塗膜を形成できる。

【0034】ポリエステル(A)に対するブロックイソシアネート(C)の割合は、イソシアネート基/ヒドロキシル基=0.5~2.0(当量比)、好ましくは0.8~1.8(当量比)程度である。前記割合が0.5未満では塗膜の機械的強度が低下し易く、2.0を越えると多彩模様の塗膜を形成できない場合がある。

【0035】なお、ポリエステル樹脂(A)とブロックイソシアネート(C)との重量割合は、例えば、(A)/(C)=75~97/3~25(重量部)、好ましくは80~95/5~20(重量部)、さらに好ましくは80~93/7~20(重量部)程度である場合が多い。

【0036】多塩基酸又はその誘導体(D)は、多彩模様を有する塗膜を形成し、かつ塗膜の機械的強度を確保する上で重要な役割を果たす。多塩基酸又はその誘導体(D)は、主にアクリル樹脂(B)の硬化助剤として機能するようである。多塩基酸(D)としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、タブシア酸、エイコザン二酸などの炭素数4~24程度の脂肪族飽和多塩基酸；シクロヘキサジカルボン酸などの炭素数8~12の脂環族多塩基酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの炭素数8~12の芳香族ジカルボン酸などが例示される。これらの多塩基酸は、一種又は二種以上使用できる。

【0037】多塩基酸の誘導体には、酸無水物、窒素含有誘導体(例えば、酸アミドおよびヒドラジドなど)が含まれる。好ましい誘導体には、酸無水物、ヒドラジドなどが含まれる。なお、酸アミドやヒドラジドにおいては、多塩基酸の少なくとも1つのカルボキシル基が酸アミドやヒドラジドを構成すればよい。多塩基酸とその誘導体は、併用してもよい。

【0038】好ましい多塩基酸又はその誘導体(D)には、例えば、炭素数5~20の脂肪族飽和ジカルボン酸、テレフタル酸などの炭素数8程度の芳香族ジカルボン酸などのジカルボン酸又はその酸無水物若しくはそのヒドラジドが含まれる。なお、マレイン酸などの脂肪族不飽和多価カルボン酸やトリカルボン酸を単独で用いると、多彩模様が形成されない場合が多い。

【0039】多塩基酸又はその誘導体(D)の使用量は、前記ポリエステル(A)およびアクリル樹脂(B)

の総量100重量部に対して、0.5~7重量部、好ましくは1~5重量部程度である。多塩基酸又はその誘導体(D)の割合が前記範囲を外れると、完全飽和の塗膜や高光沢の塗膜となり、多彩模様を有する塗膜が形成されないだけでなく、塗膜の機械的強度が低下し易い。

【0040】本発明の粉体塗料組成物は、前記成分に加えて、顔料を含んでもよい。顔料には無機顔料及び有機顔料が含まれ、その種類は特に制限されない。顔料としては、例えば、二酸化チタン、ベンガラ、黄色酸化鉄、カーボンブラックなどの無機顔料；アゾ系黄色ないし赤色顔料、キナクリドン系赤色顔料、フタロシアニンブルーなどの青色顔料、フタロシアニングリーンなどの緑色顔料などの有機顔料が挙げられる。

【0041】また、顔料には、体質顔料も含まれる。体質顔料としては、例えば、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。これらの体質顔料の中で、透明性が良好な沈降性硫酸バリウムなどが好ましい。

【0042】顔料の使用量は、顔料の隠蔽力などに応じて選択できるが、ポリエステル(A)およびアクリル樹脂(B)の総量100重量部に対して、0.1~40重量部、好ましくは0.2~30重量部、さらに好ましくは0.5~25重量部程度である。なお、顔料の種類にもよるが、ポリエステル(A)およびアクリル樹脂(B)の総量100重量部に対して、顔料の使用量が50重量部を越えると、多彩模様を有する塗膜が形成されない場合が多い。

【0043】本発明の粉体塗料組成物には、種々の添加剤、例えば、エポキシ樹脂やエポキシ化合物などの耐食性向上剤、ベンゾインなどのワキ防止剤、硬化促進剤、表面調整剤、可塑剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤などの老化防止剤、難燃剤、充填剤、レベリング剤などを添加してもよい。

【0044】本発明の粉体塗料組成物は、一回の塗装により濃淡を有する前記多彩模様の塗膜を形成できる。前記塗膜は、通常、光沢5~50%；好ましくは10~45%程度の半光沢性を示し、光沢が3%程度の艶消し塗膜や、光沢が80%以上の塗膜と区別される。また、前記塗膜は耐衝撃性などの機械的強度にも優れている。

【0045】本発明の粉体塗料組成物は、慣用の方法、例えば、前記成分を予備混合し、例えば、100~120℃程度の温度で硬化を抑制しつつ溶融混合して冷却した後、粉砕、分級などの方法により調製できる。

【0046】本発明の粉体塗料は、慣用の方法で基材などに塗装し、例えば、140~230℃程度の温度で硬化させることにより、機械的強度、耐熱性などに優れる塗膜を形成できる。なお、硬化に際しては、ポリエステル(A)のヒドロキシル基とブロックイソシアネート(C)のイソシアネート基との反応、ポリエステル(A)及び多塩基酸(D)のカルボキシル基とアクリル

樹脂(B)のグリシジル基との反応が主に塗膜の硬化に関与していると思われる。

【0047】

【発明の効果】本発明の粉体塗料組成物は、1回の塗装により濃淡および立体感を有し、凹凸感のないソフトな感触を与える多彩な特殊模様の塗膜を形成できる。また、形成された塗膜は、耐衝撃性、塗膜強度などの機械的特性にも優れている。

【0048】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0049】実施例1

ポリエステル(A) (大日本インキ化学工業(株)製、ファインディクA-239X、酸価14、水酸基価22、数平均分子量4200) 73重量部と、グリシジル基含有アクリル樹脂(B) (大日本インキ化学工業(株)製、ファインディクA-249、エポキシ当量480、数平均分子量2300) 27重量部、ブロックイソシアネート(C) (バイエル社製、クレランJ1、イソシアネート含量11.5重量%) 12重量部、ドデカン二酸(D) 1.7重量部、表面調整剤(BASF社製、アクロナール4F) 0.6重量部、耐熱性向上剤としてのエポキシ化合物(東都化成(株)製、エポトートYD-014、エポキシ当量950) 3.5重量部、ベンゾイン(ワキ防止剤) 0.6重量部をヘンセルミキサーにて1分間撹拌混合した。

【0050】なお、ポリエステル(A)に対するグリシジル基含有アクリル樹脂(B)の割合は、グリシジル基/カルボキシル基=3.1(当量比)であり、ポリエステル(A)に対するブロックイソシアネート(C)の割合は、イソシアネート基/ヒドロキシル基=1.1(当量比)である。

【0051】混合物を、110℃で押出機にて溶融混合し、冷却した後、バルマンミルにて粉砕し、粉砕物を150メッシュ金網でふるい、粉体塗料を得た。そして、静電スプレー塗料法によりリン酸亜鉛処理板(厚み0.8mm)の上に粉体塗料を厚さ60μmに塗布し、190℃で20分間焼付けし、塗膜を形成した。

【0052】実施例2~7

実施例1で用いたポリエステル(A)、グリシジル基含有アクリル樹脂(B)、ブロックイソシアネート(C)、ドデカン二酸(D)を下記の割合で使用すること以外、実施例1と同様にして塗膜を形成した。

【0053】実施例2：(A) 73重量部

(B) 27重量部(グリシジル基/COOH基=3.1)

(C) 17重量部(NCO基/OH基=1.6)

(D) 1.7重量部

実施例3：(A) 90重量部

(B) 10重量部(グリシジル基/COOH基=0.

- 9)  
 (C) 12重量部 (NCO基/OH基=0.9)  
 (D) 1.7重量部  
 実施例4: (A) 73重量部  
 (B) 27重量部 (グリシジル基/COOH基=3.1)  
 (C) 8.5重量部 (NCO基/OH基=0.8)  
 (D) 1.7重量部  
 実施例5: (A) 73重量部  
 (B) 27重量部 (グリシジル基/COOH基=3.1)  
 (C) 12重量部 (NCO基/OH基=1.1)  
 (D) 4.0重量部  
 実施例6: (A) 70重量部  
 (B) 30重量部 (グリシジル基/COOH基=3.5)  
 (C) 12重量部 (NCO基/OH基=1.1)  
 (D) 1.7重量部  
 実施例7: (A) 91重量部  
 (B) 9重量部 (グリシジル基/COOH基=0.8)  
 (C) 17重量部 (NCO基/OH基=1.3)  
 (D) 1.7重量部  
 実施例8: (A) 87重量部  
 (B) 13重量部 (グリシジル基/COOH基=1.2)  
 (C) 15重量部 (NCO基/OH基=1.2)  
 (D) 1.7重量部  
 実施例9~12  
 実施例1の粉体塗料成分に下記の顔料を添加する以外、実施例1と同様にして塗膜を形成した。  
 【0054】  
 実施例9: 酸化チタン 20重量部  
 実施例10: ベンガラ 45重量部  
 実施例11: フタロシアニブルー 0.6重量部  
 実施例12: カーボンブラック 1.2重量部  
 実施例13~19  
 実施例1のドデカン二酸に代えて、下記の多塩基酸を用いる以外、実施例1と同様にして塗膜を形成した。  
 【0055】  
 実施例13: アジピン酸 1.7重量部  
 実施例14: アゼライン酸 1.7重量部

- 実施例15: セバシン酸 1.7重量部  
 実施例16: テレフタル酸 1.7重量部  
 実施例17: アジピン酸ジヒドライド 2.5重量部  
 実施例18: ドデカン二酸無水物 1.7重量部  
 実施例19: エイコサン二酸無水物 1.1重量部  
 実施例20  
 実施例1で用いたポリエステル(A)、グリシジル基含有アクリル樹脂(B)、ブロックイソシアネート(C)、多塩基酸の誘導体としてのエイコサン二酸ジヒドライド(D)を下記の割合で使用する以外、実施例1と同様にして塗膜を形成した。  
 【0056】 (A) 80重量部  
 (B) 20重量部 (グリシジル基/COOH基=2.1)  
 (C) 8.4重量部 (NCO基/OH基=0.7)  
 (D) 1.7重量部  
 比較例1  
 ポリエステル(A)を用いることなく実施例9と同様にして塗膜を形成した。  
 【0057】 比較例2  
 アクリル樹脂(B)を用いることなく実施例9と同様にして塗膜を形成した。  
 【0058】 比較例3  
 ブロックイソシアネート(C)を用いることなく、実施例9と同様にして塗膜を形成した。  
 【0059】 比較例4  
 ドデカン二酸(D)を用いることなく実施例9と同様にして塗膜を形成した。  
 【0060】 そして、塗膜の特性を次のようにして評価したところ、表1~表3に示す結果を得た。  
 【0061】 塗膜の外観: 目視で塗膜を観察し、下記の基準で評価した。  
 【0062】 ○: 良好な多彩模様を有する塗膜  
 ×: 多彩模様を有しない塗膜  
 光沢(%): 60°鏡面光沢計で測定  
 耐衝撃性(cm): JIS K-5400に準じ、直径1/2インチの重500gを用いて測定  
 塗膜強度(mm): JIS Z-2247に準じてエリクセン試験機を用いて測定。  
 【0063】  
 【表1】

(7)

特開平7-48529

11

12

表 1

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Gly/COOH	3.1	3.1	0.9	3.1	3.1	3.5	0.8	1.2
NCO/OH	1.1	1.6	0.9	0.8	1.1	1.1	1.3	1.2
多塩基酸と誘導体	1.7	1.7	1.7	1.7	4.0	1.7	1.7	1.7
顔料	-	-	-	-	-	-	-	-
塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢 (%)	20.4	19.2	31.0	25.6	5.6	9.3	49.3	13.3
耐衝撃性 (cm)	>50	>50	40	40	40	>50	>50	50
塗膜強度 (mm)	>7	>7	>7	5	6	6	>7	>7

[0064]

\* 20 \* [表 2]

表 2

	実施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Gly/COOH	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
NCO/OH	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
多塩基酸と誘導体	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
顔料	20	45	0.6	1.2	-	-	-	-
塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢 (%)	10.5	19.5	13.2	21.5	24.0	14.5	16.5	14.0
耐衝撃性 (cm)	>50	>50	>50	>50	40	45	>50	>50
塗膜強度 (mm)	>7	>7	>7	>7	5	7	7	6

[0065]

\* 20 \* [表 3]

表 3

	実施例				比較例			
	17	18	19	20	1	2	3	4
Gly/COOH	3.1	3.1	3.1	2.1	-		3.1	3.1
NCO/OH	1.1	1.1	1.1	9.7	-	1.1	-	1.1
多塩基酸と誘導体	2.5	1.7	1.1	1.7	1.7	1.7	1.7	-
塗膜外観	○	○	○	○	×	×	○	×
光沢 (%)	7.0	9.7	12.0	9.6	26.8	98	4.1	95
耐衝撃性 (cm)	>50	40	40	40	>50	20	25	>50
塗膜強度 (mm)	6	6	>7	6	>7	5	2	>7

表1および表2と表3との対比から明らかなように、実施例1～20の粉体塗料を用いて形成した塗膜は、濃淡

を有し、半光沢の多彩模様を形成でき、耐衝撃性および塗膜強度も優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 0 9 D 163/00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

167/02

175/04

P J V  
P K K  
P K L  
P K X  
P L B  
P H Q  
P H R